

~~BEST AVAILABLE COPY~~

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : 64-065120

(43) Date of publication of application : 10.03.1989

(51) Int.CI. C08G 59/50  
C08L 63/00  
C08L 63/00

(21) Application number : 62-221888 (71) Applicant : SUMITOMO BAKELITE CO LTD

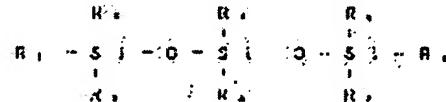
(22) Date of filing : 07.09.1987 (72) Inventor : FUJIMOTO TAKAZO

## (54) LIQUID EPOXY RESIN COMPOSITION

## (57) Abstract:

PURPOSE: To improve the heat cycle resistance and moisture resistance (especially, pressure cooker resistance), by mixing a xylene resin with an aromatic amine and a specified silicone resin.

CONSTITUTION: A mixture obtained by adding an inorganic filler (B) such as (fused) silica to a normally liquid epoxy resin (A) such as a bisphenol A epoxy resin of an MW of 350W450 and a viscosity  $\leq 300\text{P}$  at  $25^\circ\text{C}$  is mixed with 0.1W20wt.% xylene resin (C), 0.9W1.1 equivalent, per equivalent of component A, of an aromatic amine (D) as a curing agent (e.g., diaminodiphenylmethane) and 0.01W5wt.% silicone resin (E) of the formula (wherein R1W8 are each CH<sub>3</sub> or phenyl, and 2W6 groups are present for each).



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or

DERWENT-ACC-NO: 1989-118916

DERWENT-WEEK: 198916

COPYRIGHT 2005 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Liq. epoxy! resin compsn. for sealing electronic parts  
etc. - contains xylene resin, aromatic amine(s) and  
silicone resin, for good heat cycle and moisture  
resistance

PATENT-ASSIGNEE: SUMITOMO BAKELITE CO [SUMB]

PRIORITY-DATA: 1987JP-0221888 (September 7, 1987)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN IPC
JP 01065120 A	March 10, 1989	N/A	004	N/A
JP 94010247 B2	February 9, 1994	N/A	000	C08G 059/50

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP 01065120A	N/A	1987JP0221888	September 7, 1987
JP 94010247B2	N/A	1987JP0221888	September 7, 1987
JP 94010247B2	Based on	JP 1065120	N/A

INT-CL (IPC): C08G059/50, C08L063/00, H01L023/29, H01L023/31

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 01065120A

BASIC-ABSTRACT:

Liq. epoxy resin compsn. contains (a) xylene resin, (b) aromatic amine and (c) silicon resin of formula (I). In the formula, R<sub>1</sub>R<sub>8</sub> = CH<sub>3</sub>, phenyl, 2-6 or R<sub>1</sub>-R<sub>8</sub> are CH<sub>3</sub> and 2-6 of R<sub>1</sub>-R<sub>8</sub> are phenyl gp.

The resin compsn. pref. contains 0.120 wt.% (of the compsn.) of (a), 0.91.1 equiv. (to (a)) of (b) and 0.015 wt.% of (c). Pref. epoxy resins have a low viscosity of below 300 cp at 25 deg.C, including bisphenol A and bisphenol F type epoxy resins having a mol. wt. of 350450. Pref. (b) includes diaminodiphenylmethane (DDM) type. Inorganic fillers include pref. silica, fused silica. Pref. (a) is liq. at room temp. Pref. (a) has a mol. wt. of 300-500.

USE/ADVANTAGE - The epoxy resin compsns. are used for cast-sealing of electronic parts e.g. hybrid IC, diode, power transistor. The resin compsns. have good heat cycle resistance and moisture resistance (partic. PCT resistance).

In an example, bisphenol epoxy resin and DDM eutectic mixt. (DDM: metaphenylene-diamine = 4:6) in an amt. being equal equiv. to epoxy resin were mixed (Component A). 60 wt.% of fused silica (average granular dia. 20 m), 3 wt.% of hexamethyl-diphenyltrisiloxane, 15 wt.% of xylene resin and 50 wt.% of Component A were blended. The resin compsn. was cured at 120 deg.C for 5 hrs. The test piece was treated in a steam bath held at 125 deg.C under 2.3 atmos pressure for 50 hrs. and 100 hrs. The test piece did not discolour and has a water absorption rate of 0.80% in both cases.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: LIQUID POLYPOXIDE RESIN COMPOSITION SEAL ELECTRONIC PART CONTAIN XYLENE RESIN AROMATIC AMINE SILICONE RESIN HEAT CYCLE MOIST RESISTANCE

## ⑱ 公開特許公報 (A) 昭64-65120

⑲ Int.Cl.<sup>4</sup>C 08 G 59/50  
C 08 L 63/00

識別記号

N J A  
N J T  
N K B

府内整理番号

7602-4J  
A-7602-4J  
B-7602-4J

⑳ 公開 昭和64年(1989)3月10日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

㉑ 発明の名称 液状エポキシ樹脂組成物

㉒ 特願 昭62-221888

㉓ 出願 昭62(1987)9月7日

㉔ 発明者 藤本 尊三 東京都港区三田3丁目11番36号 住友ベークライト株式会社内

㉕ 出願人 住友ベークライト株式会社 東京都港区三田3丁目11番36号

## 明細書

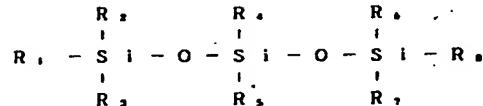
## 1. 発明の名称

液状エポキシ樹脂組成物

## 2. 特許請求の範囲

無機充填剤を含有する液状エポキシ樹脂組成物であって、該組成物に(1)キシレン樹脂、(2)芳香族アミン及び(3)下記一般式①のシリコン樹脂を配合することを特徴とする液状エポキシ樹脂組成物。

## 一般式①



(式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>。  
R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>はそれぞれメチル基またはフェニル基で、これらのうちメチル基は2~6個、フェニル基は2~6個である。)

## 3. 発明の詳細な説明

## (産業上の利用分野)

本発明は、セラミック基板を中心としたハイブ

リッドIC、ダイオード、回路モジュール、パワートランジスタ、ICリレー等の電子部品を注型封止する液状エポキシ樹脂組成物に関するものである。

## (従来技術)

電気・電子部品の封止材料に関する必要特性として、耐温性と耐ヒートサイクル性が2大特性として挙げられる。これらは、互いに相反する特性であることが認識されている。

ヒートサイクル性を向上させる方法としてエポキシ樹脂組成物の場合、可塑性を付与するが、低膨胀にするかの2通りが考えられる。

可塑性を付与する手段としては、種々挙げられ、主なものとして

①可塑性を有するエポキシ樹脂を使用する。

②可塑性を有する硬化剤を使用する。

③可塑剤を添加して、可塑性を与える等、

があるが、いずれの手段においても、耐温性特に、プレッシャーリカ処理において経時劣化が激しく実用性に乏しいものになる。

字  
一方、低膨張率組成物を得んとする場合、該膨張係数の低い無機充填剤を添加し、組成物の熱膨張を抑える方法が考えられる。しかし、この場合、無機充填剤の添加にも限界があり、添加量を多くすると高粘度なものになってしまい実用化が難しいのが現状である。

近年、電子部品の信頼性への要求が一段と厳しくなってきており、必要特性として耐ヒートサイクル性 -55℃ / 150℃位、更にそれと同時に、プレッシャークリッカ処理時間が200~500時間までになってきて、それに対応した絶縁材料が要求されている。

耐ヒートサイクル性の改良方法としてエポキシ樹脂にキシレン樹脂を配合すること（特開昭57-174944）も提案されているが、これは耐ヒートサイクル性はある程度改善されるが、耐プレッシャークリッカ性未だ十分でない。

#### (発明の目的)

このように、従来耐プレッシャークリッカ性と耐ヒートサイクル性のバランスの取れた適切な材料

(式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>はそれぞれメチル基またはフェニル基で、これらのうちメチル基は2~6個、フェニル基は2~6個である。)

本発明に用いられるエポキシ樹脂としては、室温で液状であることが必須の条件であり、無機充填剤を高充填できるものが好ましい。そのため比較的低粘度(300poise/25℃以下)のものがよく、ビスフェノールA型及びビスフェノールF型エポキシ樹脂で、分子量350~450程度のものが好ましい。

硬化剤に関しては、同様に室温で液状のものが好ましく、加熱硬化タイプのものがよい。室温硬化タイプの場合、エポキシ樹脂硬化物のTgが低くなるため、耐プレッシャークリッカ性が劣る欠点がある。

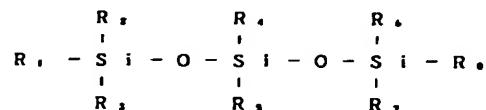
加熱硬化タイプの中では、芳香族アミン系と酸無水物系に大別される。两者で耐ヒートサイクル性を比較した場合、酸無水物系がかなり劣ることが本発明者の検討により見出された。その結果に

がほとんどなかったが、本発明はその要求に対応すべく、研究を重ねた結果、キシレン樹脂、芳香族アミン及び特定のシリコン化合物を併用することにより、耐ヒートサイクル性と耐プレッシャークリッカ性のバランスが取れた材料として液状エポキシ樹脂組成物を提供するに至った。

#### (発明の構成)

本発明は、無機充填剤を含有するエポキシ樹脂組成物において、(i)キシレン樹脂を、好ましくは組成物全体に対して0.1~20重量%、(ii)芳香族アミンを、好ましくはエポキシ樹脂に対して0.9~1.1当量及び(iii)下記一般式(i)のシリコン樹脂を、好ましくは組成物全体に対して0.01~5重量%含有することを特徴とする液状エポキシ樹脂組成物であって、電気・電子部品を注型封止するのに適したものである。

#### 一般式(i)



については、実施例の欄で説明する。このため、芳香族アミンが最も好ましく、ジアミノジフェニルメタン系のものが特に良好である。具体的には、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジキシリルメタン、アミノキシリルアミノフェニルメタン、フェニレンジアミンなどがあり、常温で固体のものが多いが、共融混合物として液化するのがよい。無機充填剤としては、耐ヒートサイクルを向上させることが重要であり、一般的にはシリカ、溶融シリカ、アルミナ等が挙げられ、不純物を考慮する場合、一般にそれの少いシリカが好ましい。

シリコン樹脂はケイ素原子と酸素原子とが結合したユニットを繰返し単位とする主鎖を有し、ケイ素原子の酸素原子と結合していない結合手はメチル基、フェニル基などの炭化水素基と結合しているものである。

シリコン樹脂は電気絶縁性、耐熱性に優れ、且つ吸湿性が著しく低いため、シリコン樹脂単独で電気電子部品及び半導体などの絶縁封止用材料として用いられている。

しかし本来シリコン樹脂はエポキシ樹脂組成物と全く相溶性を示さず、このためシリコン樹脂に種々の有機基を結合させ、変性シリコン樹脂としてエポキシ樹脂組成物との相溶性を改良している。しかしこのような変性を施すことにより、シリコン樹脂本来の優れた性質が失われることも又避けられない。

本発明者等はシリコン樹脂の分子量及びケイ素原子と結合する炭化水素基が特別に限定された範囲の場合、エポキシ樹脂組成物と良好な相溶性を有することを発見した。即ち、シリコン樹脂の構造単位が3量体であるトリシロキサンであり、合計8個の炭化水素基において、メチル基が2個乃至6個であり、フェニル基が6個乃至2個である場合、エポキシ樹脂組成物と良好な相溶性を有し、この特別に限定されたシリコン樹脂はエポキシ樹脂組成物に対しシリコン樹脂の優れた性質を維持しつつ、良好なヒートサイクル性及び耐ブレッシャークッカ性の向上の効果を發揮するのである。シリコン樹脂の含有率としては、エポキシ樹

脂組成物全体に対し、0.01～5重量%が適当である。更に好ましくは、0.3～3.5重量%である。含有率が0.01重量%未満では配合効果が表れない。又含有率が5重量%を越えるとシリコン樹脂の浮き出しなどの非反応性可塑剤としての欠点が表われる。

また、本発明に用いられるキシレン樹脂は、室温において液状であることが好ましい。分子量が大きくなると共に、液状エポキシ樹脂との相溶性が悪くなり、耐ヒートサイクル性の向上が不十分となる傾向にある。従って、キシレン樹脂は分子量300～500が好ましい。具体的には三菱瓦斯化学のキシレン樹脂「ニカノール」L,L,L,L,L等が挙げられる。キシレン樹脂の含有率としては、エポキシ樹脂組成物全体に対して0.1～20重量%が適当であり、更に好ましくは、2～15重量%である。含有率が0.1重量%未満では配合の効果が表われないし、20重量%を越えると、キシレン樹脂の浮き出しなどの非反応性可塑剤としての欠点が表われる。

#### (発明の効果)

本発明の液状エポキシ樹脂組成物は耐ヒートサイクルと耐湿性（特に耐ブレッシャークッカ性）が共にすぐれしており、注型材料特に、電気・電子部品の注型材料に適しており、それらの部品の信頼性を高めることができる。即ち、従来の液状エポキシ樹脂組成物と比べて、耐ヒートサイクル性において、3～4倍以上向上し、かつ、耐ブレッシャークッカ性においてもかなりの向上がみられる。

#### (実 施 例)

以下に本発明を実施例を用いて具体的に説明する。

表-1に示した様な二液型エポキシ樹脂配合物で、充填剤含有率はすべて60%に統一し、溶融シリカ（平均粒径約20μm）を用いた。硬化条件は120℃5時間である。

その特性結果を表-1の下欄に示した。

表 - 1

項目		比較例 1		比較例 2		実施例 1	
エボキシ樹脂 (当量185-195)	配合 (重量%)	ビスフェノール型 エボキシ樹脂	50	同 左	49.5	同 左	50
硬化剤 ①		ジアミノジフェニルメ タン系共聚混合物 ②		メチルテトラヒド ロフタル酸無水物		ジアミノジフェニルメ タン系共聚混合物 ③	
充填剤 (溶融シリカ) (重 量 %)		50		60		60	
シリコン化合物 ④ (重 量 %)		0		3		3	
キシレン樹脂 (ニカノールLLJ(重量%))		0		15		15	
ブレッシャークッカ処理 吸水率 50Hr		1.50% 変色若干有		0.80% 変色無		0.80% 変色無	
同 100Hr		2.00% 変色有		0.80% 変色無		0.80% 変色無	
ヒートサイクル性 (cycle数)		50		100		300	

① エボキシ樹脂に対し等当量配合

② ジアミノジフェニルメタン:メタフェニレンジアミン=4:6

③ 東レシリコン製 SH-702 (ヘキサメチルジフェニルトリシロキサン)

## (試験方法)

## ① 耐ブレッシャークッカ試験

条件: 125℃、2.3気圧のスチームバスの中

で試験片 (50mm φ × 3mm) を処理し、

外観及び重量変化を観察した。

## ② ヒートサイクル性

試験片: Cワッシャー (SUS製、径20mm) を

埋め込んだ硬化物 (50mm φ × 10mm)

処理条件: -50℃ / 150℃ 各1時間外観 (クラック発生の有無) を観察した

(n = 5)。

特許出願人 住友ベーライト株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**